

---

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

---

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **07-249432**  
(43)Date of publication of application : **26.09.1995**

---

(51)Int.CI. **H01M 10/40**

---

(21)Application number : **06-042190** (71)Applicant : **NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>**  
(22)Date of filing : **14.03.1994** (72)Inventor : **SUGIHARA SHIGEO  
TOBISHIMA SHINICHI  
ARAKAWA MASAYASU  
HAYASHI KATSUYA  
YAMAKI JUNICHI**

---

## **(54) ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY**

### **(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a stabilized lithium secondary battery having excellent characteristics and a long cycle lifetime by including organic solvent made of specific organic fluorine ether compound in the electrolyte.

**CONSTITUTION:** Low viscosity solvent made of organic fluorine ether compound shown by R1-O-R2, R1-O-R2, in which R1, R2 means fluorine alkyl group having the number of carbon atom at 1-10, or R2 means alkyl group. Even in the interface with the positive electrode active material of a high voltage system having the strong oxidation work, electron is not drawn, oxidation decomposition is restricted, and furthermore, quick rise of the viscosity at a low temperature is not generated to prevent the lowering of the ion conductivity, and the lowering of the battery characteristic can be restricted. Consequently, in the case where this electrolyte is applied to the lithium battery at a voltage more than 4V, the stabilized charging/discharging characteristic with the excellent low temperature characteristic and the long lifetime can be obtained.

---

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] **11.11.1999**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] **3304187**

[Date of registration] **10.05.2002**

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-249432

(43)公開日 平成7年(1995)9月26日

(51)Int.Cl.  
H01M 10/40識別記号  
A

序内整理番号

P I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-42190

(22)出願日 平成6年(1994)3月14日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 杉原 茂雄

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 篠島 真一

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 荒川 正泰

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 駿之助

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム2次電池用電解液

## (57)【要約】

【目的】4Vを超える電圧範囲においても安定であり、かつ低温条件下においても容量低下が少なく、充・放電サイクル寿命の長いリチウム2次電池用の非水電解液を提供する。

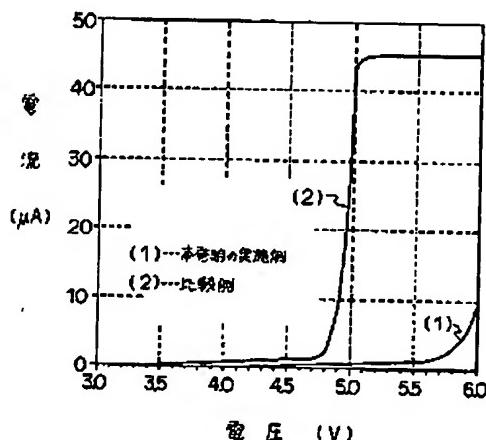
【構成】リチウム2次電池用の非水電解液であって、該電解液中に、下記の(化1)式または(化2)式で示される有機フッ素化エーテル化合物からなる有機溶媒を含むことを特徴とするリチウム2次電池用電解液。

$R_1-O-R_1$  ..... (化1)

$R_1-O-R_2$  ..... (化2)

(ただし、(化1)式および(化2)式中の $R_1$ は炭素原子数が1~10のフッ素化アルキル基を示し、 $R_2$ は炭素原子数が1~10のフッ素化アルキル基もしくは炭素原子数が1~10のアルキル基を示す)

図1



(2)

特開平7-249432

1

2

## 【特許請求の範囲】

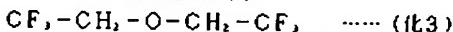
【請求項1】高誘電率溶媒と低粘度溶媒を含むリチウム2次電池用の電解液であって、上記低粘度溶媒は、下記の（化1）式または（化2）式で示される有機フッ素化エーテル化合物からなることを特徴とするリチウム2次電池用電解液。



（ただし、（化1）式および（化2）式中のR<sub>1</sub>は炭素原子数が1～10のフッ素化アルキル基、R<sub>2</sub>は炭素原子数が1～10のフッ素化アルキル基もしくは炭素原子数が1～10のアルキル基を表す。）

【請求項2】請求項1において、（化1）式または（化2）式中のR<sub>1</sub>は炭素原子数が1～5のフッ素化アルキル基であり、R<sub>2</sub>は炭素原子数が1～5のフッ素化アルキル基もしくは炭素原子数が1～5のアルキル基を有する有機フッ素化エーテル化合物からなることを特徴とするリチウム2次電池用電解液。

【請求項3】請求項1または請求項2において、有機フッ素化エーテル化合物は、下記の（化3）式で示される有機フッ素化エーテル化合物からなることを特徴とするリチウム2次電池用電解液。



【請求項4】請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載のリチウム2次電池用電解液において、高誘電率溶媒と低粘度溶媒の混合比を90：10ないし20：80の範囲に調製してなることを特徴とするリチウム2次電池用電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム電池用の非水電解液に係り、特にリチウム2次電池において、4Vを超える電圧範囲で酸化分解を起こすことなく安定で、かつ0°C以下の低い温度領域においても高い導電率を有するリチウム2次電池用の非水電解液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、開発された高エネルギー密度を有する電池は、負極活性物質としてのアルカリ金属物質と、正極活性物質としての遷移金属カルコゲン化合物と、電解液としての有機電解液とからなっている。この電池の中でも、リチウムまたはリチウム含有合金を負極とし、二酸化マンガンあるいは五酸化バナジウムなどの遷移金属カルコゲン化合物を正極活性物質とし、炭酸プロピレンあるいはテトラヒドロフラン等の有機溶媒、あるいはこれらの混合溶液に過塩素酸リチウムや六フッ化リン酸リチウム等のアルカリ金属塩を電解質として溶解したものを作成電解液として用いる化学電池は、リチウムが全金属元素の中でも最もイオン化傾向が大きく、かつ比重が最も小さい元素であるため、単位重量当りのエネルギーが最大となる特長がある。さらに、これらの化学電池の電

要な特長として、反復して放電および充電が可能であるという点が挙げられる。この化学電池に用いられる有機電解液としては、大きな電流が取り出せるように高いイオン伝導性を示し、また低粘度でなければならないことは周知の事実である。従来、この条件を満足する電解液用の有機溶媒として、高い電解質溶解性を示す高誘電率溶媒と低粘度溶媒とを組合せて用いる場合が多い。高誘電率溶媒として用いられる代表的なものとしては、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ヤーブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、アセトニトリル等が知られている。低粘度溶媒として用いられる代表的なものとしては、テトラヒドロフラン、ジメトキシタン、ジオキソラン等が知られている。これらの有機溶媒を用いて調製された電解液は、高いイオン伝導性を示し、また低粘度であることからイオンの輸率が大きいという特徴がある。したがって電池とした場合には、電気容量が増大し大電流放電が可能な化学電池を実現し得るものと考えられる。ここで、電解液用の有機溶媒としての必要条件を整理すると、

- 20 (1) 電解質を高い濃度で溶解し得ること。
- (2) 溶解した電解質を十分にイオン解離すること。
- (3) 高い酸化電位を持つこと。

(4) 低粘度であること。等の条件が必要となる。高誘電率溶媒として用いられる上記の溶媒は、上記条件

- (1)、(2)および(3)を満足するが、高誘電率であるがゆえに、上記(4)の条件は本質的に満足し得ない。この欠点を補うために、低粘度溶媒の使用が必要となるが、従来から使用されてきた上記の低粘度溶媒は、上記(3)の条件を満足することができない。すなわち、従来の電解液用の有機溶媒は、低粘度溶媒自身の酸化電位の低いことが原因となって、例えば4Vを超える正極材料を用いたリチウム2次電池に使用した場合には十分に安定ではなく、充・放電を繰り返すうちに徐々に溶媒が酸化分解を起こし、長期の充・放電サイクル寿命を実現させることができないという問題があった。

30 なお、従来技術として特開平1-117838号公報において、リチウム電池の電解液溶媒として用いられる含フッ素アルコキシタン類の提案がなされている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来のリチウム電池用電解液を4V以上の電圧を持つ電池に使用した場合には、電池としての充・放電サイクル寿命が短くなるという問題があった。

【0004】本発明の目的は、上記従来技術における問題点を解消するものであって、4Vを超える電圧範囲においても酸化分解を起さず極めて安定であり、かつ低温条件下においても低粘度で高いイオン導電率を示して電池容量の低下が少なく、充・放電サイクル寿命の長いリチウム2次電池用の非水電解液を提供することにある。

50

(3)

特開平7-249432

3

4

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的を達成するために、低粘度溶媒として一群の有機フッ素化エーテル化合物からなる有機溶媒を含むリチウム2次電池用の非水電解液を用いるものである。本発明は、高誘電率溶媒と低粘度溶媒を含むリチウム2次電池用の非水電解液であって、上記低粘度溶媒として、下記の(化1)式または(化2)式で示される有機フッ素化エーテル化合物を用いるものである。



(ただし、(化1)式および(化2)式中のR<sub>1</sub>は炭素原子数が1～10のフッ素化アルキル基、R<sub>2</sub>は炭素原子数が1～10のフッ素化アルキル基もしくは炭素原子数が1～10のアルキル基を表す。)上記の(化1)式または(化2)式で示される有機フッ素化エーテル化合物をリチウム2次電池用電解液の低粘度溶媒として用いることにより、4Vを超える電圧範囲においても酸化分解を起こすことなく安定であり、かつ低温条件下においても低粘度で高いイオン導電率を示して電池容量の低下が少なく、充・放電サイクル寿命の長いリチウム2次電池を実現することができる。上記(化1)式および(化2)式で示される有機フッ素化エーテル化合物中のフッ素化アルキル基およびアルキル基は、その炭素原子数が10を超えると低粘度溶媒としての粘度が増大し、低温(0°C以下)におけるイオン導電率が減少し電池特性が低下するので好ましくない。そして、より好ましい範囲は炭素原子数が1～5の範囲のフッ素化アルキル基またはアルキル基を含む有機フッ素化エーテル化合物である。本発明の(化1)式で示される有機フッ素化エーテル化合物(R<sub>1</sub>-O-R<sub>1</sub>)を構成するR<sub>1</sub>基は、C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-で示されるアルキル基の水素の1部もしくは全部をフッ素で置換した基であり、具体的にはCF<sub>3</sub>-、CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-等のフッ素化アルキル基が挙げられる。また、(化2)式で示される有機フッ素化エーテル化合物(R<sub>1</sub>-O-R<sub>2</sub>)を構成するR<sub>2</sub>基は、上記のC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-で示される基であり、具体的にはCH<sub>3</sub>-、CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)-H<sub>2</sub>等で示されるアルキル基が挙げられる。本発明の低粘度溶媒として好ましい有機フッ素化エーテル化合物は、例えば、下記の(化3)式で示されるビス(2,2,2-トリフロロエチル)エーテル化合物、CF<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>、……(化3)あるいはn-ブチル-1,1,2,2-テトラフロロエチルエーテル、2,2,3,3,3-ヘンタフロロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-ヘンタフロロブロピル-1,1,2,2-テトラフロロエチルエーテル、1,1,2,2-テトラフロロエチルメチルエーテルまたは1,1,2,2-テトラフロロエチルエチルエーテルまたは1,1,3,3-ペンタフロロ-2-トリフロロメチルプロピルメチルエーテル等が挙げられるが、これら一連の有機フッ素化エーテル化合物を低粘度溶媒として用いて電解液を調製する場合に、それぞれの上記低粘度溶媒を単独に用いることも可能であるが、2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。さらにまたこれらの有機フッ素化エーテル化合物に、他の炭素、水素、酸素からなる一般に使用されている有機溶媒を加えて用いることも可能である。ただし、このようにして調製した単独または混合系の低粘度溶媒は、LiPF<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Liなど

10 性が得られるという特長がある。

## 【0006】

【作用】有機フッ素化エーテル化合物は、フッ素原子の強い電気陰性度のために酸素原子上の電子密度を減少させ、その電子が分子から引き抜かれることを防ぐ働きを持つ。具体的には、有機フッ素化エーテル化合物のイオン化ボテンシャルは、通常の炭素、水素、酸素からなるエーテル化合物に比べ、約2.0～2.5 eVも大きくなる。したがって、有機フッ素化エーテル化合物を電解液の溶媒として用いた場合、強い酸化作用を持つ高電圧系の正極活性物質との界面においても電子を引き抜かれることなく、酸化分解されにくくなる。さらに、これらの有機フッ素化エーテル化合物を電解液の溶媒に用いた場合の特長は、低温においてイオン伝導度の低下が少ないため、例えば0°C以下の低温においても電池容量の低下が少なく、かつ大きな電流が取り出せるところにある。すなわち、従来の有機溶媒は、温度が低下すると共に急激に粘度が上昇するため、低温におけるイオン導電率が減少し、電池特性が低下するという問題があった。これに対し、本発明の有機フッ素化エーテル化合物を含む電解液は、温度が低下しても急激な粘度の上昇が生じないため、低温においても電池特性が低下することがないという特長を有する。本発明の有機フッ素化エーテル化合物の具体例として、上述したように、例えば、ビス(2,2,2-トリフロロエチル)エーテル、n-ブチル-1,1,2,2-テトラフロロエチルエーテル、2,2,3,3,3-ヘンタフロロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-ヘンタフロロブロピル-1,1,2,2-テトラフロロエチルエーテルまたは1,1,3,3,3-ペンタフロロ-2-トリフロロメチルプロピルメチルエーテル等が挙げられるが、これら一連の有機フッ素化エーテル化合物を低粘度溶媒として用いて電解液を調製する場合に、それぞれの上記低粘度溶媒を単独に用いることも可能であるが、2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。さらにまたこれらの有機フッ素化エーテル化合物に、他の炭素、水素、酸素からなる一般に使用されている有機溶媒を加えて用いることも可能である。ただし、このようにして調製した単独または混合系の低粘度溶媒は、LiPF<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Liなど

50

(4)

特開平7-249432

6

の支持電解質の溶解性が低く、そのままでは電解液として使用することができない。分子中にフッ素を含有するエーテル類としては、例えば、特開平1-117838号公報において提案されているような含フッ素アルコキシエタン類が知られているが、これは本発明の有機フッ素化エーテル化合物とは構造的に全く異なるものである。また、上記の公開公報においては含フッ素アルコキシエタン類に、支持電解質を溶解して調製したリチウム電池の電解液の物性に関する記載は全くなく示唆すらない。本発明の電解液は、上記の高誘電率溶媒に上記の低粘度溶媒を混合し、該混合溶媒にアルカリ金属塩からなる支持電解質を溶解して有機電解液とするが、高誘電率溶媒と低粘度溶媒の混合比は90:10から20:80の範囲であることが望ましい。その理由は、低粘度溶媒が10%以下であると電解液の粘度が高く、十分なイオン伝導度が得られず、また80%以上であると支持電解質が高濃度で溶解しないので、やはり低いイオン伝導度しか示さないからである。また、上記支持電解質としては、一般に知られているLiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiNbF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiTaF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>、Li-n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、Li-t-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>KSCN、LiI、LiCl、LiBr等を用いることができる。

## 【0007】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ、図面を用いてさらに詳細に説明する。炭酸プロピレン100mLに、あらかじめ400°Cで4時間熱処理したモレキュラーシアブ(タイプ4A)を15g加えて、1日攪拌した後、活性アルミナカラムを通して十分に水分を除去した。この電解液溶媒50mLに、電解質LiClO<sub>4</sub>を5.32g溶解し、1モル濃度の有機電解液を調製した。ここで、ビス(2,2,2-トリフロロエチル)エーテル50mLを加えて良く攪拌した有機電解液を、再び活性アルミナカラムを通して水分を除去した。この有機電解液を用い、グラッシュカーボン(ガラス管のカーボン)を作用極として、0.1mV/secで電圧を掃引したときの電圧(V)と電流(μA)との関係を、図1の曲線(1)に示す。ここで、電流値が急速に上昇する電位を酸化電位とみなすことができる。比較例として、炭酸プロピレンにジメトキシエタンを等量混合した溶媒に、LiClO<sub>4</sub>を1Mの濃度に溶解した電解液について、上記と同様にした測定結果を図1の曲線(2)に示

す。図から明らかなように、曲線(2)の場合、4.8V付近で溶媒の酸化による電流値の増加が見られ、この電圧で電解液は分解していることが分かるが、本発明の実施例である曲線(1)については、5.6Vまで溶媒の酸化分解による電流値の増加は見られない。また、図2の曲線(1)に本発明の電解液の導電率(mS/cm)の温度(°C)による変化を示した。なお、導電率は1kHzの交流インピーダンス法により測定した。比較例として1M濃度のLiClO<sub>4</sub>-炭酸プロピレン電解液の導電率の温度変化を曲線(2)に示した。図2の結果から明らかなように、曲線(2)では0°C以下の温度で導電率が急激に低下していることが分かる。次に、本発明の電解液を用いリチウム箔を負極に、LiNiO<sub>2</sub>を正極に用いて化学電池を作製した。正極活性物質には、LiNiO<sub>2</sub>を70重量%、導電剤としてアセチレンブラックを25重量%、バインダとしてテフロンを5重量%の割合で含む合剤ペレットを用い、負極として金層リチウムを、さらにセバレータとして微孔性ポリプロピレンシートを用いてコイン型リチウム電池を作成した。電解液は正極、負極およびセバレータなど電池構成部材とのなじみがよく、速やかに電池内部に浸透した。この電池を用い、室温中1mAの定電流下、3.0V~4.5Vの電圧範囲で充・放電試験を行ったところ、正常な放電と充電の繰り返しが可能であった。

## 【0008】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の分子中にフッ素元素を含有する有機フッ素化エーテル化合物を含有するリチウム2次電池用電解液は、4Vを超える高い電圧を有するリチウム電池に適用した場合においても十分に安定であり、低温特性が良く、充・放電効率も高く、長寿命の充・放電特性が得られるという効果がある。

## 【図面の簡単な説明】

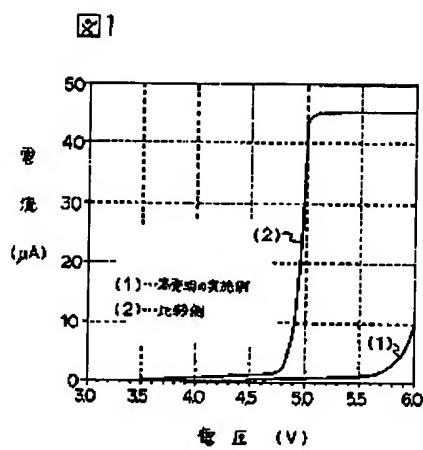
【図1】本発明の実施例で示した電解液の電位掃引法による酸化電位を示す図で、曲線(1)は本実施例による電解液の電圧-電流変化曲線を示し、曲線(2)は比較例であるLiClO<sub>4</sub>-炭酸プロピレン-ジメトキシエタン電解液の電圧-電流変化曲線を示すグラフ。

【図2】本発明の実施例で示した電解液の導電率の温度による変化を示す図で、曲線(1)は本実施例による電解液の導電率を示し、曲線(2)は比較例である1M濃度のLiClO<sub>4</sub>-炭酸プロピレン電解液の導電率を示すグラフ。

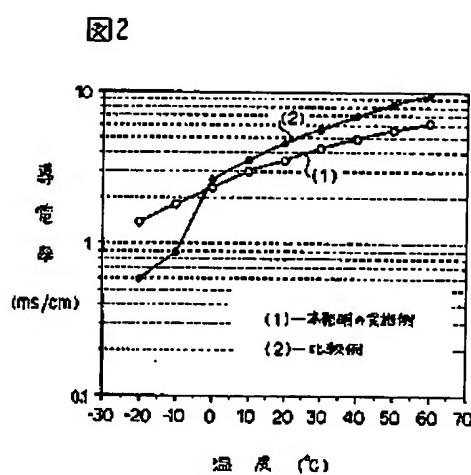
(5)

特開平7-249432

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72)発明者 林 克也  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 山木 勤一  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内